

09/807436 22.10.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP99/5838

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年10月23日

RECD 06 JAN 2000

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第3022591号

PCT

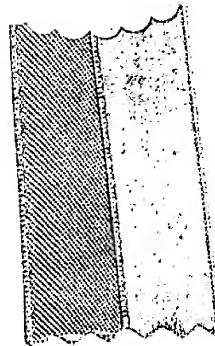
出願人
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

△ 大U



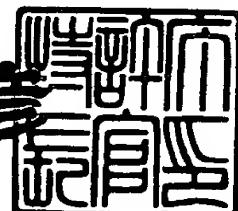
PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3081620

【書類名】 特許願
【整理番号】 EB1658P
【提出日】 平成10年10月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23C 14/06
B23P 15/28
【発明の名称】 高温摺動部材用硬質膜
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社 菊原
総合研究所内
【氏名】 長坂 浩志
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社 菊原
総合研究所内
【氏名】 角谷 桃子
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社 菊原
総合研究所内
【氏名】 宮坂 松甫
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 菊原製作
所内
【氏名】 片岡 匡史
【特許出願人】
【識別番号】 000000239
【氏名又は名称】 株式会社 菊原製作所
【代表者】 前田 滋

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【代理人】

【識別番号】 100102967

【弁理士】

【氏名又は名称】 大畠 進

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【包括委任状番号】 9501133

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温摺動部材用硬質膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化チタンを主成分とし、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物であって、前記窒化物の結晶粒子の格子定数が0.414nmから0.423nmの範囲にある面心立方晶構造であることを特徴とする高温摺動部材用硬質膜。

【請求項2】 前記窒化物が下記の化学組成であることを特徴とする請求項1に記載の高温摺動部材用硬質膜。

化学組成: Ti(100-x)Me_x窒化物

但し、Me: Al, Cr, Zr及びHfの中から少なくとも一つ選ばれる元素
 $x: 2\text{ at \%} \leq x \leq 30\text{ at \%}$ (原子濃度)

【請求項3】 結晶粒子の結晶方位が(111)面に配向していることを特徴とする請求項1又は2に記載の高温摺動部材用硬質膜。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜の製造方法において、

Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素およびTiとを同時に真空蒸着すると共に、窒素を主体とするイオンビームを照射することにより、窒化物を形成することを特徴とする高温摺動部材用硬質膜の製造方法。

【請求項5】 可動部材と静止部材との組み合せからなり、該可動部材又は静止部材のいずれか一方が金属材料からなり、他方がカーボンを含む材料からなる摺動部材において、前記金属からなる可動部材又は静止部材の摺動面に請求項1ないし4のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜を形成したことを特徴とする高温摺動部材。

【請求項6】 前記カーボンを含む材料が、カーボンを主体とする材料、カーボンを含浸した材料又はカーボンを含む薄膜からなることを特徴とする請求項5に記載の高温摺動部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性、低い摩擦係数が要求されるシール又は軸受及びその製造方法に関し、特に蒸気タービン、ガスタービン等の高温回転機械に好適な軸受またはシールなどの高温摺動部材に好適な高温摺動部材用硬質膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

金属材料から構成される軸受またはシール部材の耐摩耗性または耐食性を高めるために、その表面にセラミックスコーティングを施すことが広く行われている。そのセラミックスコーティングに使用されている材質としては、窒化チタン（TiN）、炭化チタン（TiC）、窒化クロム（CrN）、窒化ボロン（BN）およびダイヤモンド状カーボン（DLC）などが挙げられる。これらの中でも、TiN、CrNはすでに広く工業化され、硬質膜として金型、切削工具等に応用されている。

【0003】

このような硬質膜を形成する方法としては、従来から、PVD法またはCVD法に代表されるイオンプレーティング法、スパッター蒸着法、プラズマCVD法およびイオン注入法などの表面改質技術が検討されている。特に、真空蒸着法にイオン注入技術を併用したダイナミックミキシング（DM）法は、基材との密着性に優れると同時に、低温での物質合成が可能な膜形成技術として注目されている。

【0004】

セラミックスコーティングの材料のうちで、広く実用化されているものの一つであるTiNは、侵入型化合物を形成する代表的物質であり、面心立方晶の結晶構造であることが知られている。TiNは、Tiの格子に窒素が侵入固溶体として入り、NaCl型結晶構造となる。TiNxの組成領域は、 $0.8 < x < 1.16$ と広くとることができ、この組成領域内でxを変化させた場合、TiNの格子定数が変化することが知られている。TiN膜は、耐摩耗性および耐食性に優れたことから、一部の軸受またはシール部材などにも使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、蒸気タービンおよびガスタービンなどの高温回転機械において、回転機械の高温化に伴い、耐摩耗性、耐高温腐食性および高摺動性に優れた硬質膜の開発が望まれている。TiN膜をこのような用途に適用することが考えられているが、高温大気または高温水蒸気中にTiN膜を暴露すると、TiN自体の耐高温腐食性が充分でなく、耐久性に問題があることがこれまでの実験から分かっている。従って、現在のTiN膜ではこのような用途において充分な摺動特性を発揮することができない。

【0006】

本発明は上述の課題を解決するためになされたもので、TiN膜の優れた耐摩耗性および低摩擦係数を生かしつつ、耐高温腐食性を向上させた高温摺動部材用硬質膜を提供することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、窒化チタンを主成分とし、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物であって、前記窒化物の結晶粒子の格子定数が0.414nmから0.423nmの範囲にある面心立方晶構造であることを特徴とする高温摺動部材用硬質膜である。

【0008】

発明者らは、窒化チタン膜の耐高温腐食性および耐酸化性を改善することを目的に、Ti及びN以外の各種元素を含有した窒化物薄膜を得ること、およびそのような窒化物薄膜の形成技術の開発を進めてきた。すなわち、窒化チタン薄膜の高摺動特性（耐摩耗性、低摩擦係数）を損なわずに耐高温腐食性を向上させることが念頭に、TiおよびN以外の各種元素を添加した窒化物薄膜の形成技術に関する研究を行った。その結果、窒化チタンを主成分に、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物の結晶構造が面心立方晶構造であることを解明し、さらに、その格子定数が0.423nmを超えると、ビッカース硬さが2000以下程度にとどまり、耐摩耗性が不十分であるとの知見

を得た。

【0009】

窒化チタンを主成分に、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有してなる窒化物は、窒化チタン本来の面心立方構造のTiの占めるサイトにAl, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素が配置してなり、面心立方構造をとるものと発明者らは考えている。

【0010】

これまでの研究から、前記窒化物の結晶構造が面心立方構造である組成範囲は、請求項2記載の発明である。すなわち、前記窒化物が下記の化学組成であるとき、前記窒化物の結晶構造が面心立方構造であって、面心立方構造である前記窒化物の格子定数が0.414nmから0.423nmの範囲であること、および前記窒化物の結晶粒子の大きさが最適な範囲内であるときに、ビッカース硬さが2500以上であり、前記の目的が達成される。

化学組成：Ti(100-x)Mex窒化物

但し、Me：Al, Cr, Zr及びHfの中から少なくとも一つ選ばれる元素

x : 2% ≤ x ≤ 30%、原子濃度(%)

【0011】

このような高温摺動部材用硬質膜は、ダイナミックミキシング(DM)法を用い、金属元素であるTi及び添加元素を真空蒸着させながら窒素をイオン注入することにより形成するのが良い。この方法によれば、基材との密着性の高い成膜ができるとともに、低温での物質合成が可能である。基材としては、熱膨張係数が 11×10^{-6} 以下であるSUS420J2鋼またはSUS630鋼などのステンレス鋼またはIncoloy909鋼などのNi基合金を用いることが密着性を維持する上で好ましい。

【0012】

イオンビームの加速電圧は40kV以下であることが好ましい。40kV以上であると、イオンビームの加速装置の大掛かりになり、処理コストが高くなったり放射線の対策が必要になる。また、イオンビームの投与エネルギーが1kV以下では、基材との密着力が不足し、高温摺動部材に適した硬質膜が得られない

【0013】

X線回折法(XRD)の測定結果から、窒化物薄膜の結晶粒子の大きさは数nmから100nmであることが望ましいことが推定された。形成する硬質膜の膜厚は、処理コストおよび膜残留応力などの種々の要因を考慮して、数十μm以下が好適であるが、その用途によって種々の厚さとすることができます。

【0014】

添加元素の比率は、DM法において、Ti及び添加元素の蒸発速度をそれぞれ制御することによって行なうことができる。TiNは、Tiの格子に窒素が侵入固溶体として入り、面心立方晶の結晶構造となる。TiNにAl, Cr, Zr又はHfから一つ選ばれる元素を添加した場合、その原子濃度の増加と共に、TiNの面心立方の結晶構造が失われ、アモルファス又は他の結晶構造となる。したがって、優れた耐摩耗性、低摩擦係数を発揮させるため、添加元素の原子濃度が30at%以下であることが望ましい。また、これまでの研究から、TiNの耐高温腐食性を高めるため、添加元素を添加するほど、耐高温腐食性が向上するものと考えられるが、高温蒸気または高温大気酸化などの使用条件の苛酷さで、添加元素の添加量の下限値を決めるのが望ましい。

【0015】

請求項3に記載の発明は、結晶粒子の結晶方位が(111)面に配向することを特徴とする請求項1又は2に記載の高温摺動部材用硬質膜である。DM法において、窒素イオンビームの照射条件、例えば、イオンの加速電圧、電流密度、投与エネルギー(W/cm²)および照射角度などの条件を制御することによって結晶粒子の結晶方位を(111)面に配向させることが可能である。

【0016】

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜の製造方法において、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素およびTiとを同時に真空蒸着すると共に、窒素を主体とするイオンビームを照射することにより、窒化物を形成することを特徴とする高温摺動部材用硬質膜の製造方法である。

【0017】

請求項5に記載の発明は、可動部材と静止部材との組み合わせからなり、該可動部材又は静止部材のいずれか一方が金属材料からなり、他方がカーボンを含む材料からなる摺動部材において、前記金属からなる可動部材又は静止部材の摺動面に請求項1ないし4のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜を形成したことを特徴とする高温摺動部材である。

【0018】

請求項6に記載の発明は、前記カーボンを含む材料が、カーボンを主体とする材料、カーボンを含浸した材料又はカーボンを含む薄膜からなることを特徴とする請求項5に記載の高温摺動部材である。

【0019】

【実施例】

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

まず、図1により、ダイナミックミキシング(DM)装置を説明する。これは、気密な成膜室11内に、基材Wを下面に保持する銅製のホルダ12と、これの下方に配置されたヒータ13a, 14aを有する蒸発源13, 14と、基材Wに対して斜め下方からイオンを入射可能なイオン源15を備えている。基材Wを面内均一に成膜するために回転軸16により回転させるようにしており、銅製ホルダ12は、イオンビーム照射による基材Wの温度上昇を防ぐため回転軸16を介して水冷されている。

【0020】

このような装置により、基材として、SUS420J2鋼およびIncoloy909鋼を用いて、以下のような工程で実施例と比較例の成膜を行った。基材Wの前処理として、この基材処理面を平均表面粗さが0.05μm以下の鏡面となるまで研磨し、アルコールで超音波洗浄を行った後、図1のDM装置のホルダ12に取り付けた。

【0021】

まず、成膜室11の内部を到達圧力が 1×10^{-5} Torr以下になるまで真空排気し、加速電圧10kV、イオン電流密度0.2mA/cm²、照射角度45°

で、窒素イオンビームを照射して、基材の表面のスパッタークリーニングを行った。次に、窒素イオンビーム源15において電流密度を制御しながら窒素ビームを照射しつつ、Ti及び添加元素の蒸気源13, 14をヒータ13a, 14aで加熱し、それぞれの蒸発速度を制御しつつ膜厚が4μmになるまで成膜を行った。成膜条件を表1に示す。

【0022】

【表1】

硬質膜形成の条件

チタンの蒸着速度: 0.1~3.0 nm/s

添加元素: Zr、Hf、Nb、Ta、CrおよびAlから
一つ選ばれる元素

添加元素の蒸着速度: 0.1~0.5 nm/s

窒素イオンビームの照射角度: 45°

加速電圧: 10 kV

ビーム電流密度: 0.05~0.5 mA/cm²

成膜中圧力: 5×10⁻⁶~5×10⁻⁵ Torr

【0023】

作製した硬質膜の組成は、表2に示すように、それぞれTiに対してAl, Cr, Zr及びHfの中から少なくとも一つ選ばれる元素が2~30at%含まれていた。ここでは、Ti及び添加元素の供給比は、Me元素の蒸着速度/チタンの蒸着速度の比として示されている。なお、膜厚は、水晶発振式膜厚計でモニターすることにより制御した。一方、比較例として、添加元素を加えないもの、面心立方晶構造を形成しないもの、格子定数が0.414 nmから0.423 nmの範囲に無いもの、Al, Cr, Zr及びHfの中から少なくとも一つ選ばれる元素が2~30at%を超えて含まれているもの、Nb及びTaがそれぞれTiに対して4~8at%加えられたもの等を同様の方法で作製した。

【0024】

【表2】

各種硬質膜の形成における蒸着速度比と膜組成

No	添加元素 Me	供給比 (Me/Ti)	Me原子濃度 (at%)	TiN格子面	格子定数 (nm)
実施例1	Al	0.05	3.9	(111)	0.4152
実施例2	Al	0.10	9.1	(111)	0.4159
実施例3	Cr	0.03	4.4	(111)	0.4166
実施例4	Cr	0.05	5.9	(111)	0.4162
実施例5	Cr	0.10	13	(111)	0.4152
実施例6	Cr	0.27	26	(111)	0.4200
実施例7	Hf	0.03	3.0	(111)	0.4218
実施例8	Hf	0.05	5.3	(111)	0.4200
実施例9	Hf	0.27	21	(111)	0.4200
実施例10	Zr	0.05	5.3	(111)	0.4164
比較例1	無添加	0	0	(111)	0.4162
比較例2	Al	0.30	35	(111)	
比較例3	Al	0.50	52		
比較例4	Cr	0.50	61		
比較例5	Hf	0.10	11	(111)	0.4235
比較例6	Hf	0.50	54		
比較例7	Hf	0.27	21	(111)	0.4261
比較例8	Nb	0.05	5.5	(111)	0.4178
比較例9	Ta	0.05	5.7	(111)	0.4193

【0025】

得られた各種硬質膜の特性を表3に示す。実施例の硬質膜は、全て(111)面に優先配向したもので、(111)面の面間隔は、0.239nm～0.242nmの範囲内にあった。この面間隔の値から格子定数を求めるとき、0.414～0.419nmである。

【0026】

【表3】

各種硬質膜の特性

No	添加元素 (at%)	Me原子濃度	硬さ (Hv)
実施例1	Al	3.9	2500
実施例2	Al	9.1	2550
実施例3	Cr	4.4	2500
実施例4	Cr	5.9	3150
実施例5	Cr	13	2700
実施例6	Cr	26	2850
実施例7	Hf	3.0	2650
実施例8	Hf	5.3	3500
実施例9	Hf	21	2650
実施例10	Zr	5.3	2550
比較例1	無添加	0	3250
比較例2	Al	35	2650
比較例3	Al	52	1250
比較例4	Cr	61	2050
比較例5	Hf	11	2550
比較例6	Hf	21	2250
比較例7	Hf	54	3050
比較例8	Nb	5.5	3250
比較例9	Ta	5.7	2400

【0027】

次に、図1の装置によって、添加元素を用いずに成膜を行い、あらかじめ基材表面にTiN硬質膜を膜厚0.1~3μmまで形成したのち、上記の方法で各種元素を含有する窒化物膜を全厚さが約5μmになるまで形成し、高温蒸気暴露試験を行った。図2は、高温蒸気試験装置の概略を示すもので、トラップ17と、基材Wのサンプルを保持するケース18と、これを所定温度に維持するオープン

炉19と、これに水蒸気を供給する水蒸気発生装置20とから構成されている。高温蒸気暴露試験は、450°Cで300hr保持して行った。

【0028】

試験後の硬質膜に、Arイオンビームによるスパッタリングを一定時間行って減厚し、その表面をX線光電子分光法(XPS)によって分析して組成を調べた。これを繰り返し行って、各厚さにおける酸素の含有量から腐食の程度の深さ方向の変化を推定した。表4は、その結果を示すもので、これから、各種元素を含有する窒化物膜は、耐高温腐食性に優れた硬質膜であることが分かる。

【0029】

【表4】

高温蒸気暴露試験による各種硬質膜の耐高温腐食性

No	添加元素Me (at%)	原子濃度	耐高温腐食性判定結果
実施例1	Al	3.9	◎
実施例4	Cr	4.4	◎
実施例8	Hf	3.0	◎
実施例10	Zr	5.3	△
比較例1	無添加	0	△
比較例8	Nb	5.5	×
比較例9	Ta	5.7	×

評価記号の説明

×：腐食層の厚さが0.3μm以上

△：腐食層の厚さが0.2μm以上、0.3μm未満

○：腐食層の厚さが0.1μm以上、0.2μm未満

◎：腐食層の厚さが0.1μm未満

【0030】

次に、本発明を蒸気タービン用メイティングリングへ適用した具体的な事例を説明する。図3は蒸気タービンの非接触端面シールの構成例を示す図である。同図

において、シールハウジング21に収容された回転軸22には軸スリーブ23が設けられている。そして、軸スリーブ23はキー24、24を介して回転環25、25(メイティングリング)を保持している。各回転環25に対向して固定環26を設けている。回転環25の基材にはステンレス鋼(SUS420J2)を用い、その摺動面に本発明の高温摺動部材用硬質膜をダイナミックミキシング法で形成する。また、図示は省略するが、回転環25の摺動面には高圧側Hから低圧側Lに向けて溝が形成されている。

【0031】

各固定環26はピン27を介してシールリングリテーナ28に接続されており、該シールリングリテーナ28とシールハウジング21との間にはスプリング29を介装している。そしてスプリング29及びシールリングリテーナ28を介して各固定環26は回転環25に押し付けられている。なお、30はロックプレート、31はシエアリングキーである。

【0032】

上記構成の非接触端面シールにおいて、回転軸22が回転することにより、回転環25と固定環26とが相対運動し、これにより、回転環25に形成した溝が高圧側Hの流体を巻き込んで、密封面に流体膜を形成する。この流体膜により密封面は非接触状態となり、回転環25と固定環26との間の密封面間にわずかな隙間が形成される。

【0033】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、TiN膜の優れた耐摩耗性および低摩擦係数を生かしつつ、耐高温腐食性を向上させた高温摺動部材用硬質膜を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明で使用した硬質膜形成装置の概念図を示す。

【図2】

高温蒸気試験装置の概念図を示す。

【図3】

蒸気タービンの非接触端面シールの構成例を示す図である。

【符号の説明】

12 基板ホルダ

13, 14 蒸発源

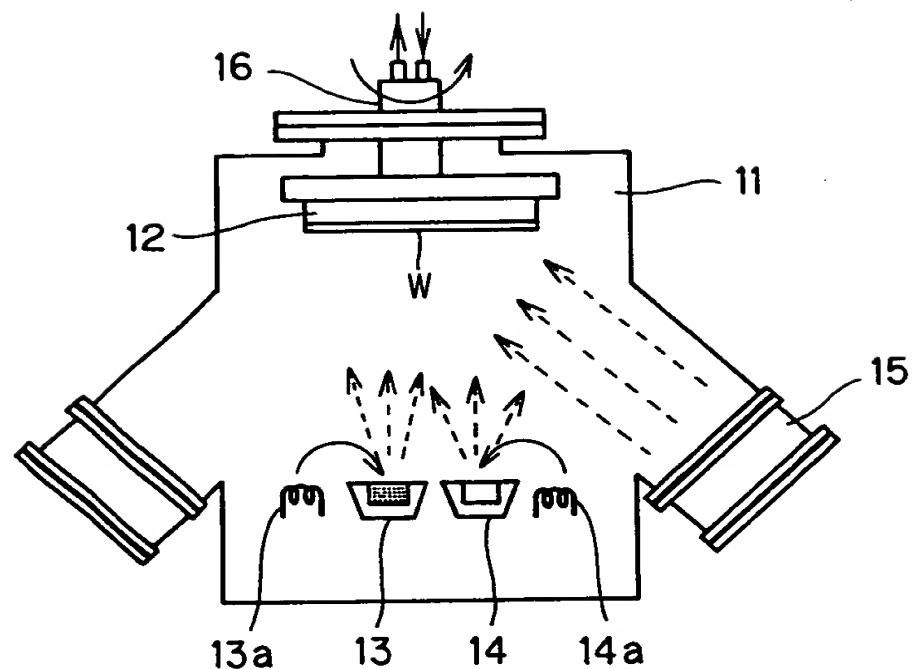
15 イオン源

16 回転軸

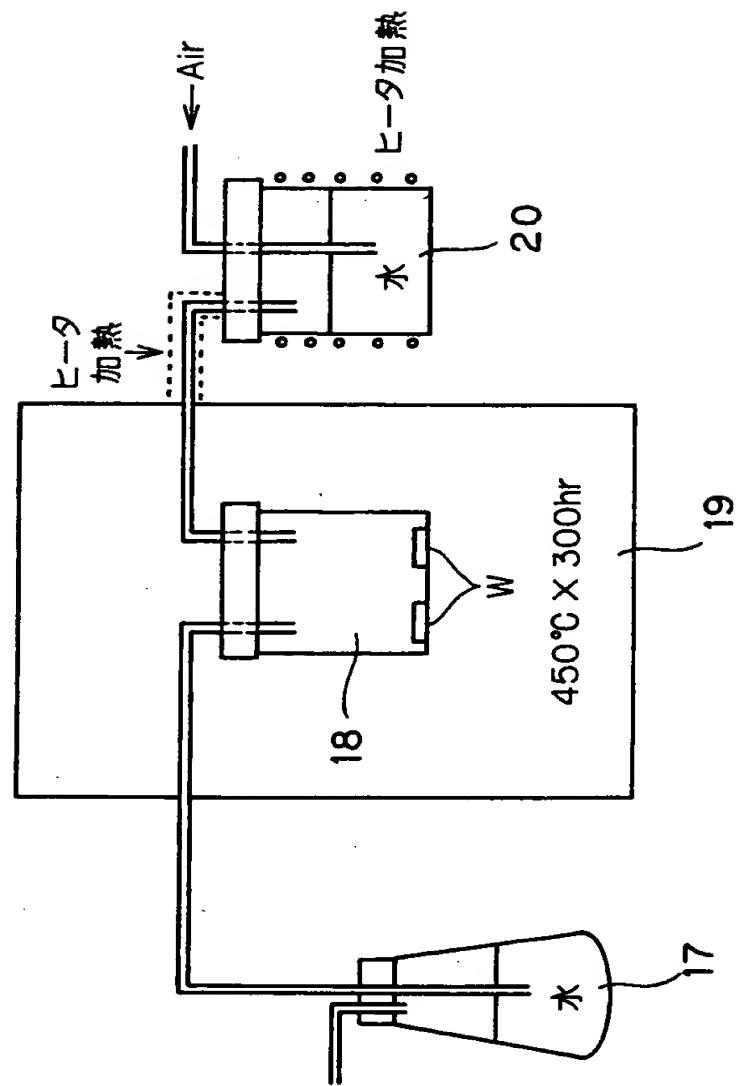
W 基板

【書類名】 図面

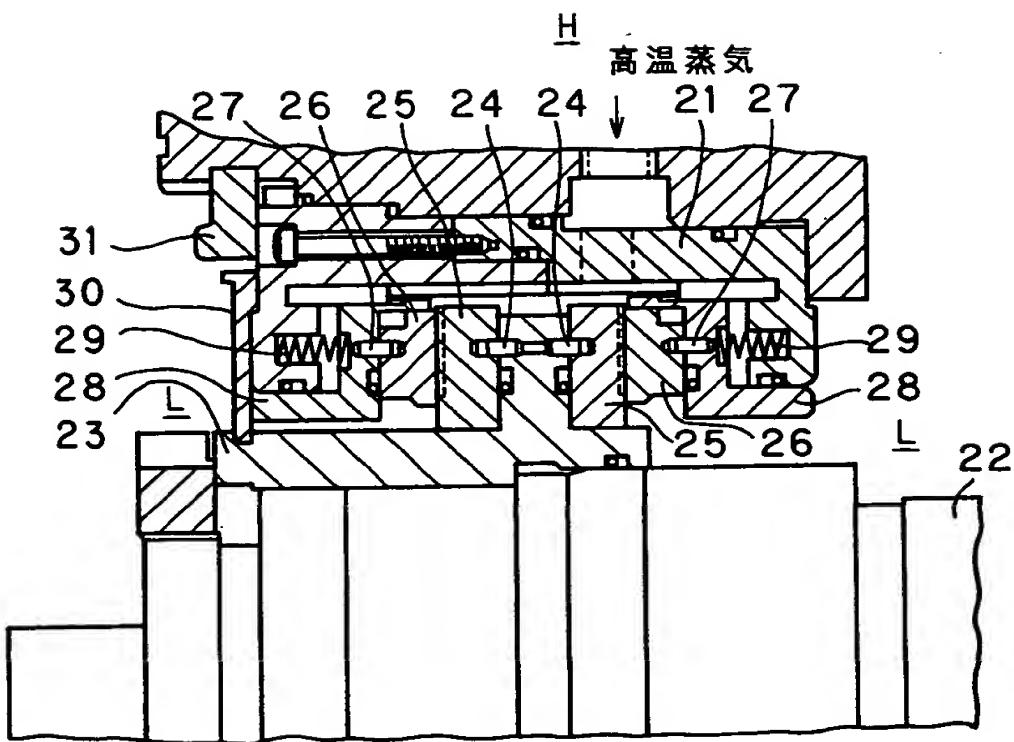
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 TiN膜の優れた耐摩耗性および低摩擦係数を生かしつつ、耐高温腐食性を向上させた高温摺動部材用硬質膜を提供する。

【解決手段】 窒化チタンを主成分とし、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物であって、前記窒化物の結晶粒子の格子定数が0.414nmから0.423nmの範囲にある面心立方晶構造である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成10年 特許願 第302259号
受付番号	59800674780
書類名	特許願
担当官	坪 政光 8844
作成日	平成11年 4月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000000239
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町11番1号
【氏名又は名称】	株式会社荏原製作所
【代理人】	申請人
【識別番号】	100091498
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿7-5-8 GOWA西新宿 4階渡辺・堀田特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 勇
【代理人】	
【識別番号】	100092406
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿7-5-8 GOWA西新宿 4階渡辺・堀田特許事務所
【氏名又は名称】	堀田 信太郎
【代理人】	
【識別番号】	100102967
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿7-5-8 GOWA西新宿 4階渡辺・堀田特許事務所
【氏名又は名称】	大畠 進

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名 株式会社荏原製作所

THIS PAGE BLANK (USPTO)